

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 02 May 2001 (02.05.01)	
International application No. PCT/EP00/07163	Applicant's or agent's file reference H 4020 PCT
International filing date (day/month/year) 02 August 2000 (02.08.00)	Priority date (day/month/year) 05 August 1999 (05.08.99)
Applicant MÖLLER, Hinrich et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

16 February 2001 (16.02.01)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Juan Cruz
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 4020 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 07163	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02/08/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 05/08/1999
Anmelder HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS


PCT

REC'D 10 OCT 2001

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 4020 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/07163	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 05/08/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK A61K7		
Anmelder HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN et al.		
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.</p>		
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung 		
Datum der Einreichung des Antrags 16/02/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 05.10.2001	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Hauss, R Tel. Nr. +49 89 2399 8056	





I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-24 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-13 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:



5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt



Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D1: EP-A-0 820 759

- 1.1 D1 offenbart Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern. Die besagten Mittel enthalten Aldehyde als färbende Komponenten, darunter auch Verbindungen gemäß Formel (I) der vorliegenden Anmeldung (4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylaminozimtaldehyd, 4-Diethylamino-2-hydroxybenzaldehyd; vgl. D1: Anspr. 1 u. 4 sowie Tab. 6, 7).

Diese Aldehyde können in Kombination mit stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen eingesetzt werden, darunter Pyridin-, Chinolin-, Benzimidazol- und Benzothiazol-Derivate, die auch in Form ihrer Salze, z.B. als Salze anorganischer Säuren wie Salzsäure oder Schwefelsäure, eingesetzt werden können (D1: Anspr. 3; S. 3, Z. 57 - S. 4, Z. 8 sowie Tab. 6, 7).

Diese Salze entsprechen jedoch nicht Formel (II) der vorliegenden Anmeldung, da das Kriterium für den Substituenten R6 nicht erfüllt ist.

2. Die Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung bestand darin, neue Färbemittel für Keratinfasern zur Verfügung zu stellen.

Im verfügbaren Stand der Technik ist die im vorliegenden Anspruch 1 definierte Kombination von Färbekomponenten nicht offenbart.

In Dokument D1 werden zwar Kombinationen von erfindungsgemäßen Aldehyden gemäß Formel (I) mit Färbekomponenten beschrieben, die mit den Verbindungen gemäß Formel (II) strukturell verwandt sind. Die Eignung der Kombinationen aus (I) und (II) als Färbemittel läßt sich aus D1 jedoch nicht unmittelbar erkennen.

Somit kann für die vorliegenden Ansprüche das Vorhandensein von Neuheit und erfinderischer Tätigkeit bejaht werden (Artikel 33(1)-(3) PCT).



3. Bestimmte angeführte Unterlagen (Regel 64.3 und 70.10 PCT)

Es wird auf die folgenden im Internationalen Recherchenbericht zitierten Dokumente (D2-D4) verwiesen:

D2: DE-A-198 20 894 (veröffentlicht am 11.11.1999, Anmeldetag 09.05.1998)

D3: FR-A-2 787 707 (veröffentlicht am 30.06.2000, Anmeldetag 23.12.1998)

D4: FR-A-2 787 708 (veröffentlicht am 30.06.2000, Anmeldetag 23.12.1998)

Sie gelten gemäß Regel 64.3 PCT nicht als Stand der Technik im Sinne von Artikel 33(2) und (3) PCT.

- 3.1 D2 offenbart Mittel zum Färben von Keratinfasern unter Verwendung von Thiobarbitursäure u./o. deren Derivaten in Kombination mit Carbonylverbindungen (D2: S. 2, Z. 1-5; Anspr. 1). Die Ausführungsbeispiele beschreiben Kombinationen von Thiobarbitursäure mit verschiedenen Carbonylverbindungen, so in Tabelle 4 Thiobarbitursäure (entsprechend Formel (III) der vorliegenden Anmeldung) in Kombination mit p-Dimethylaminobenzaldehyd oder p-Dimethylaminozimtaldehyd (entsprechend Formel (I) der vorliegenden Anmeldung).
- 3.2 D3 offenbart Mittel zum Färben von Keratinfasern, enthaltend eine kationische Verbindung in Kombination mit einer weiteren Verbindung, bei der es sich um einen Aldehyd oder ein Keton handeln kann (D3: S. 1, Z. 1-8). In den Beispielen werden Kombinationen von Substanzen gemäß der Formel (I) der vorliegenden Anmeldung mit Substanzen gemäß Formel (II) der vorliegenden Anmeldung oder mit 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumsalz offenbart (D3: Bsp. 2, 6, 11, 14, 17, 21, 25).
- 3.3 D4 offenbart Mittel zum Färben von Keratinfasern, enthaltend eine CH-aktive Verbindung in Kombination mit einer weiteren Verbindung, bei der es sich um einen Aldehyd oder ein Keton handeln kann (D4: S. 1, Z. 1-8). In Beispiel 17 wird ein Färbemittel offenbart, das eine Kombination von 4-Dimethylaminobenzaldehyd (Formel (I) der vorliegenden Anmeldung) mit einem 2-Pyrazolin-5-on (Formel (III) der vorliegenden Anmeldung) enthält.



Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

4. Im Widerspruch zu den Erfordernissen des Artikels 6 PCT führen die folgenden Punkte zu einem Mangel an Klarheit:
 - 4.1 Die in Anspruch 2 sowie auf S. 5 der Beschreibung als Vertreter gemäß Formel (I) angeführte Verbindung 2-Formylmethylen-1,3,3-trimethylindolin entspricht nicht der in Anspruch 1 definierten Formel (I).
 - 4.2 Das in Anspruch 3 sowie auf S. 5 der Beschreibung als Beispiel für eine Verbindung gemäß Formel (II) angeführte 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-Salz entspricht nicht der in Anspruch 1 definierten Formel (II), da das Kriterium für "X" nicht erfüllt ist.
 - 4.3 Die Angaben zur Definition von Formel (III) in den Ansprüchen 1, 12 und 13 sind in sich widersprüchlich, da es sich bei Cyclopentan, Cyclohexan und Indan nicht um heterocyclische Strukturen handelt.
 - 4.4 In den Ansprüchen 1 und 13 werden u.a. Indole als Vertreter von Formel (III) genannt, während in Anspruch 12 sowie in den entsprechenden Passagen der Beschreibung stattdessen Indoline genannt werden.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
PCT/EP 00/07163

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 820 759 A (HENKEL KGAA) 28 January 1998 (1998-01-28) the whole document	1
P, X	WO 00 33799 A (WELLA AG) 15 June 2000 (2000-06-15) claim 1; examples 1.7-1.21	1
P, X	DE 198 20 894 A (WELLA AG) 11 November 1999 (1999-11-11) the whole document	1
P, X	FR 2 787 708 A (L'OREAL SA) 30 June 2000 (2000-06-30) the whole document	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 January 2001

Date of mailing of the international search report

16/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

<div style="background-color: black; width: 20px; height: 20px; margin: 0 auto; border-radius: 50%;"></div>	Application No PCT/EP 00/07163
---	-----------------------------------

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
P,X	FR 2 787 707 A (L'OREAL SA) 30 June 2000 (2000-06-30) the whole document ---	1
A	US 5 034 014 A (G. WENKE) 23 July 1991 (1991-07-23) claim 1 ---	1
A	EP 0 502 783 A (L'OREAL) 9 September 1992 (1992-09-09) examples 2,5-15 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Patent Application No

PCT/EP 00/07163

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 820759	A	28-01-1998	DE 19630275 A	29-01-1998
WO 0033799	A	15-06-2000	DE 19856342 A	08-06-2000
			DE 29908464 U	12-08-1999
			BR 9907694 A	14-11-2000
			EP 1054657 A	29-11-2000
DE 19820894	A	11-11-1999	NONE	
FR 2787708	A	30-06-2000	EP 1056433 A	06-12-2000
			WO 0038638 A	06-07-2000
FR 2787707	A	30-06-2000	EP 1056434 A	06-12-2000
			WO 0038639 A	06-07-2000
US 5034014	A	23-07-1991	CA 2021297 A	19-12-1991
EP 502783	A	09-09-1992	FR 2673532 A	11-09-1992
			AT 121930 T	15-05-1995
			CA 2062359 A	06-09-1992
			DE 69202286 D	08-06-1995
			DE 69202286 T	21-09-1995
			ES 2072108 T	01-07-1995
			JP 4368318 A	21-12-1992
			US 5340366 A	23-08-1994
			US 5279616 A	18-01-1994



A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/13

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 820 759 A (HENKEL KGAA) 28. Januar 1998 (1998-01-28) das ganze Dokument	1
P,X	WO 00 33799 A (WELLA AG) 15. Juni 2000 (2000-06-15) Anspruch 1; Beispiele 1.7-1.21	1
P,X	DE 198 20 894 A (WELLA AG) 11. November 1999 (1999-11-11) das ganze Dokument	1
P,X	FR 2 787 708 A (L'OREAL SA) 30. Juni 2000 (2000-06-30) das ganze Dokument	1
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/01/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glikman, J-F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr
P,X	FR 2 787 707 A (L'OREAL SA) 30. Juni 2000 (2000-06-30) das ganze Dokument ---	1
A	US 5 034 014 A (G. WENKE) 23. Juli 1991 (1991-07-23) Anspruch 1 ---	1
A	EP 0 502 783 A (L'OREAL) 9. September 1992 (1992-09-09) Beispiele 2,5-15 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

AKI, Aktenzeichen
PCT/EP 00/07163

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 820759	A	28-01-1998	DE 19630275 A	29-01-1998
WO 0033799	A	15-06-2000	DE 19856342 A	08-06-2000
			DE 29908464 U	12-08-1999
			BR 9907694 A	14-11-2000
			EP 1054657 A	29-11-2000
DE 19820894	A	11-11-1999	KEINE	
FR 2787708	A	30-06-2000	EP 1056433 A	06-12-2000
			WO 0038638 A	06-07-2000
FR 2787707	A	30-06-2000	EP 1056434 A	06-12-2000
			WO 0038639 A	06-07-2000
US 5034014	A	23-07-1991	CA 2021297 A	19-12-1991
EP 502783	A	09-09-1992	FR 2673532 A	11-09-1992
			AT 121930 T	15-05-1995
			CA 2062359 A	06-09-1992
			DE 69202286 D	08-06-1995
			DE 69202286 T	21-09-1995
			ES 2072108 T	01-07-1995
			JP 4368318 A	21-12-1992
			US 5340366 A	23-08-1994
			US 5279616 A	18-01-1994



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 820 759 A (HENKEL KGAA) 28. Januar 1998 (1998-01-28) das ganze Dokument ---	1
P,X	WO 00 33799 A (WELLA AG) 15. Juni 2000 (2000-06-15) Anspruch 1; Beispiele 1.7-1.21 ---	1
P,X	DE 198 20 894 A (WELLA AG) 11. November 1999 (1999-11-11) das ganze Dokument ---	1
P,X	FR 2 787 708 A (L'OREAL SA) 30. Juni 2000 (2000-06-30) das ganze Dokument ---	1
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glikman, J-F



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	FR 2 787 707 A (L'OREAL SA) 30. Juni 2000 (2000-06-30) das ganze Dokument ----	1
A	US 5 034 014 A (G. WENKE) 23. Juli 1991 (1991-07-23) Anspruch 1 ---	1
A	EP 0 502 783 A (L'OREAL) 9. September 1992 (1992-09-09) Beispiele 2,5-15 -----	1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

/EP 00/07163

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 820759	A	28-01-1998	DE 19630275 A	29-01-1998
WO 0033799	A	15-06-2000	DE 19856342 A	08-06-2000
			DE 29908464 U	12-08-1999
			BR 9907694 A	14-11-2000
			EP 1054657 A	29-11-2000
DE 19820894	A	11-11-1999	NONE	
FR 2787708	A	30-06-2000	EP 1056433 A	06-12-2000
			WO 0038638 A	06-07-2000
FR 2787707	A	30-06-2000	EP 1056434 A	06-12-2000
			WO 0038639 A	06-07-2000
US 5034014	A	23-07-1991	CA 2021297 A	19-12-1991
EP 502783	A	09-09-1992	FR 2673532 A	11-09-1992
			AT 121930 T	15-05-1995
			CA 2062359 A	06-09-1992
			DE 69202286 D	08-06-1995
			DE 69202286 T	21-09-1995
			ES 2072108 T	01-07-1995
			JP 4368318 A	21-12-1992
			US 5340366 A	23-08-1994
			US 5279616 A	18-01-1994



Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern"

Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen und CH-aktiven Verbindungen enthält, die Verwendung dieser Kombination als färbende Komponente in Haarfärbemitteln sowie ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone, m-Aminophenole und substituierte Pyridinderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere α -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-

Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisol (Lehmans Blau), 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 3-Amino-6-methoxy-2-methylamino-pyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin.

Bezüglich weiterer üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Reihe "Dermatology", herausgeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Bd. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kap. 7, Seiten 248 - 250 (Direktziehende Farbstoffe), und Kap. 8, Seiten 264 - 267 (Oxidationsfarbstoffe), sowie das "Europäische Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, herausgegeben von der Europäischen Kommission, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

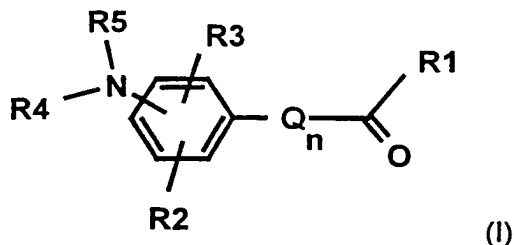
Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch i.a. unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln wie z. B. H_2O_2 , was in einigen Fällen Schädigungen der Faser zur Folge haben kann. Desweiteren können einige Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. bestimmte Mischungen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten bisweilen bei Personen mit empfindlicher Haut sensibilisierend wirken. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

Die Verwendung der unten näher beschriebenen Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen und CH-aktiven Verbindungen zum Färben von keratinhaltigen Fasern ist bislang nicht bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, die hinsichtlich der Farbtiefe, der Grauabdeckung und den Echtheitseigenschaften qualitativ den üblichen Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sind, ohne jedoch unbedingt auf Oxidationsmittel wie z. B. H_2O_2 angewiesen zu sein. Darüber hinaus dürfen die Färbemittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Kombination aus den in der Formel I dargestellten aromatischen Aldehyden beziehungsweise Ketonen und CH-aktiven Verbindungen der Formeln II und/oder III sich auch in Abwesenheit von oxidierenden Agentien hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen. Sie ergeben Ausfärbungen mit hervorragender Brillanz und Farbtiefe und führen zu vielfältigen Farbnuancen. Der Einsatz von oxidierenden Agentien soll dabei jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,



in der R^1 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Arylgruppe ist,

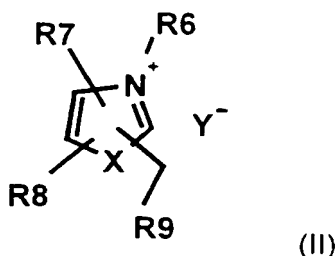
R^2 , R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C_{1-4} -Alkoxy-, Nitrogruppe oder zusammen einen an-kondensierten aromatischen Ring bedeuten,

R^4 und R^5 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl-, C_{1-4} -Alkenyl- oder Arylgruppe bedeuten oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen fünf bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring bilden, oder einer von ihnen mit einem der Reste R^2 oder R^3 einen gesättigten oder ungesättigten 5-, 6- oder 7-Ring bildet,

Q eine direkte Bindung oder eine Vinylen- oder eine Vinylidengruppe, die zusammen mit einem der beiden Reste R^4 oder R^5 einen Indolring oder bei Ausbildung einer exocyclischen Doppelbindung einen Indolinring bilden kann, und

n 1 oder 2 ist,

und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III,



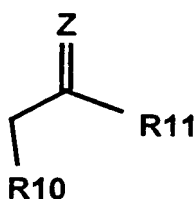
in der R^6 eine C_{1-10} -Alkyl-, C_{2-10} -Alkenyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl-, C_{2-4} -Carboxyalkyl-, C_{2-4} -Sulfoalkyl- oder Aralkylgruppe ist,

R^7 und R^8 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C_{1-4} -Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten oder zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden,

R^9 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Arylgruppe,

X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, die Gruppe $>N-R^{12}$, oder $-CH=CH-$, in denen R^{12} für eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Carboxalkyl-, C_{2-4} -Sulfoalkyl-, C_{2-4} -Sulfoxyalkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl- oder Aralkylgruppe, steht, ist und

Y^- für ein Anion steht, das ausgewählt ist aus Halogenid, C_{1-4} -Alkylsulfat, C_{1-4} -Alkansulfonat, Arensulfonat, C_{1-4} -Perfluoralkansulfat, Tetrafluorborat, Perhalogenat, Sulfat, Hydrogensulfat oder Carboxylat,



in der R^{10} für eine C_{1-4} -Acylgruppe, Aroyl-, C_{1-4} -Alkylsulfonyl-, C_{1-4} -Alkylsulfinyl-, C_{1-4} -Alkylamino-, Di- C_{1-4} -Alkylamino-, Vinylcarbonyl-, Methinimino-, Nitril-, Ester- oder Carbonsäureamidgruppe, die ggf. durch C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl oder Arylgruppen substituiert sein kann, steht und

R^{11} für eine C_{1-4} -Acyl-, C_{1-4} -Alkoxy-, C_{1-4} -Alkylamino-, C_{1-4} -Acylamino- oder Di- C_{1-4} -alkylaminogruppe steht,

wobei die Reste R^{10} und R^{11} gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heterocyclus aus der Reihe der 1,3-Thiazolidin-2,5-dione, 1,3-Thiazolidin-2-thion-5-one, Perhydropyrimidin-2,4,6-trione, Perhydropyrimidin-2-thion-4,6-dione, Cyclopentan-1,3-dione,

Cyclohexan-1,3-dione, Indoline, Indan-1,3-dione, Indan-1-one, 2-Pyrazolin-5-one, 1,2-Dihydro-6-hydroxy-2-hydroxypyridine oder deren Enolester bilden können, und Z für Sauerstoff, Schwefel oder die Dicyanmethylengruppe steht und/oder Reaktionsprodukte aus diesen Verbindungen mit den Formeln I und II und/oder III. Unter keratinhaltigen Fasern sind Wolle, Pelze, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z. B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z. B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z. B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Bevorzugt eingesetzte Verbindungen mit der Formel I sind z. B. 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Diethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 4-Pyrrolidinobenzaldehyd, 4-Morpholinobenzaldehyd, 4-Piperidinobenzaldehyd, 4-Dimethylaminoacetophenon, 4-Dimethylaminonaphthaldehyd, 4-Dimethylaminobenzylidenaceton, 4-Dimethylaminozimtaldehyd, 2-Dimethylaminobenzaldehyd, 2-Chlor-4-dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methylbenzaldehyd, trans-4-Diethylamino-zimtaldehyd, 4-(Dibutylamino)benzaldehyd, 4-Diphenylamino-benzaldehyd, 2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-carboxaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methoxybenzaldehyd, 2,3,6,7-Tetrahydro-8-hydroxy-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-carboxaldehyd, 4-(1-imidazolyl)-benzaldehyd, 2-Morpholinobenzaldehyd, Indol-3-carboxaldehyd, 1-Methylindol-3-carboxaldehyd, N-Ethylcarbazol-3-aldehyd, 2-Formylmethylen-1,3,3-trimethylindolin (Fischers Aldehyd oder Tribasen Aldehyd) sowie deren beliebigen Gemische.

Als Beispiele für bevorzugt eingesetzte Verbindungen mit der Formel II können genannt werden: 1,4-Dimethylchinolinium-, 1,2-Dimethylchinolinium-, 1,4-Dimethylpyridinium-, 1,2-Dimethylpyridinium-, 2-Methyl-1-ethylchinolinium-, 2,3-Di-methylisochinolinium-, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-, 2,3-Dimethylbenzothiazolium-, 2,3-Dimethyl-6-nitrobenzothiazolium-, 3-Benzyl-2-benzothiazolium-, 2-Methyl-3-propylbenzothiazolium-, 2,4-Dimethyl-3-ethylthiazolium-, 3-(2-Carboxyethyl)-2,5-dimethylbenzothiazolium-, 1,2,3-Trimethylbenzimidazolium-, 5,6-Dichlor-1,3-diethyl-2-methylbenzimidazolium-, 3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium-, 3-Ethyl-2-methylnaphtho[1,2-d]thiazolium-, 5-Chlor-3-ethyl-2-

methylbenzothiazolium-, 3-Ethyl-2-methylbenzoxazolium-Salze, die z. B. als Chloride, Bromide, Iodide, Methansulfonate, Benzolsulfonate, p-Toluolsulfonate, Trifluormethansulfonate, Methylsulfate, Tetrafluorborate vorliegen können, sowie 2-Methyl-3-(3-sulfopropyl)-benzothiazolium-hydroxid, inneres Salz, 5-Methoxy-2-methyl-3-(3-sulfopropyl)-benzothiazolium-hydroxid, inneres Salz und beliebige Gemische der voranstehenden.

Beispiele für Verbindungen mit der Formel III sind Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethyl-, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, Cumaranon, 1-Methyl-3-phenylpyrazolinon, Indan-1,3-dion, Cyclopentan-1,3-dion, 1,2-Dihydro-1-ethyl-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-3-pyridincarbonitril und beliebige Gemische der voranstehenden.

Beispiele für Reaktionsprodukte der Verbindungen mit den Formel I und II und/oder III sind Quinaldine red (2-[4-(Dimethylamino)-styryl]-1-ethylchinolinium-iodid), 2-[4-(Dimethylamino)-styryl]-1-methylchinolinium-iodid, 2-[4-(Dimethylamino)-styryl]-1-ethylpyridinium-iodid, 2-[4-(Dimethylamino)-styryl]-1-methylpyridinium-iodid, 4-[4-Dimethylaminostyryl]-1-methylpyridinium-tosylat, 4-[2-(2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-yl)-ethenyl]-1-methylpyridinium-iodid, trans-4-[4-(Dibutylamino)-styryl]-1-methylpyridiniumiodid und 2,6-Bis-[4-(dimethylamino)-styryl]-1-methylpyridinium-iodid, 2-[4-(Dimethylamino)-styryl]-3-methylbenzoxazolium-perchlorat, 2-[4-(Dimethylamino)-styryl]-3-methylbenzoxazolium-iodid, 2-[4-(Dimethylamino)-styryl]-1-ethylnaphtho[1,2-d]thiazolium-iodid.

Diese Substanzen sind zum großen Teil literaturbekannt oder im Handel erhältlich oder nach bekannten Syntheseverfahren herstellbar.

Die voranstehend genannten Verbindungen mit der Formel I, Formel II bzw. Formel III werden vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Mitteln jeweils in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, verwendet. Sie können als direktziehende Färbemittel oder in Gegenwart von üblichen Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden.

Färbemittel, die als färbende Komponente die erfindungsgemäße Kombination allein enthalten, werden bevorzugt für Färbungen im Gelb-, Orange-, Rot- und Violettbereich eingesetzt.

Zur Erlangung weiterer und intensiverer Ausfärbungen können die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich Farbverstärker enthalten. Die Farbverstärker sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Piperidin, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure, Pyridin, 2-Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin, 4-Hydroxypyridin, Imidazol, 1-Methylimidazol, Histidin, Pyrrolidin, Prolin, Pyrrolidon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazidin, deren Derivate sowie deren physiologisch verträglichen Salzen.

Die voranstehend genannten Farbverstärker können in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, eingesetzt werden.

In allen Färbemitteln können auch mehrere verschiedene Kombinationen aus den Verbindungen mit den Formeln I, II und/oder III gemeinsam zum Einsatz kommen; ebenso können auch mehrere verschiedene Farbverstärker gemeinsam verwendet werden.

Auf die Anwesenheit von Oxidationsmitteln, z. B. H_2O_2 , kann dabei verzichtet werden. Es kann jedoch u. U. wünschenswert sein, den erfindungsgemäßen Mitteln zur Erzielung der Nuancen, die heller als die zu färbende keratinhaltige Faser sind, Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel zuzusetzen. Oxidationsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt. Ein für menschliches Haar bevorzugtes Oxidationsmittel ist H_2O_2 .

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z. B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z. B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76,

HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie Pikraminsäure 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 4-N-Ethyl-1,4-bis(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol-hydrochlorid und 1-Methyl-3-nitro-4-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Es ist nicht erforderlich, daß die erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen mit der Formeln I und II oder die fakultativ enthaltenen Farbverstärker und direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die Färbemittel üblicherweise in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Falls erforderlich ist es auch möglich, die Färbemittel in wasserfreie Träger einzuarbeiten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die

Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykol-ether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykoether gemäß DE-A-37 23 354,

- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Citronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2 bis 15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C₈-C₂₂-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO⁽⁻⁾- oder -SO₃⁽⁻⁾-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C₈₋₁₈-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂₋₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C₈₋₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,

- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Soja-protein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisoborbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothersäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,

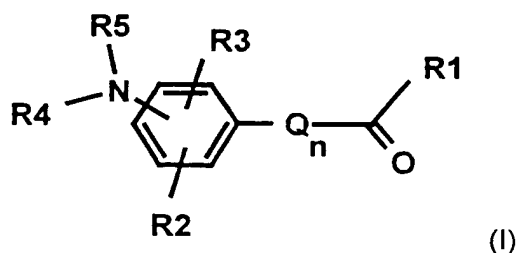
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N_2O , Dimethylether, CO_2 und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Für das Färbeergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z. B. Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere von 1 bis 40, mmol bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbezubereitungen liegt üblicherweise zwischen 2 und 12, vorzugsweise zwischen 4 und 10.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von einer Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,



in der R^1 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Arylgruppe ist,

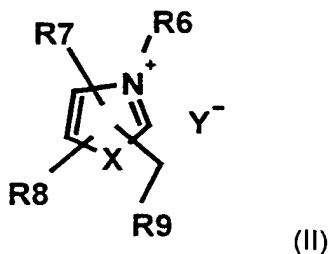
R^2 , R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C_{1-4} -Alkoxy-, Nitrogruppe oder zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bedeuten,

R^4 und R^5 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl-, C_{1-4} -Alkenyl- oder Arylgruppe bedeuten oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen fünf bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring bilden, oder einer von ihnen mit einem der Reste R^2 oder R^3 einen gesättigten oder ungesättigten 5-, 6- oder 7-Ring bildet,

Q eine direkte Bindung oder eine Vinyl- oder eine Vinylidengruppe, die zusammen mit einem der beiden Reste R^4 oder R^5 einen Indolring oder bei Ausbildung einer exocyclischen Doppelbindung einen Indolinring bilden kann, und

n 1 oder 2 ist,

und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III.



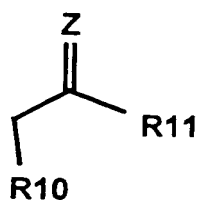
in der R^6 eine C_{1-10} -Alkyl-, C_{2-10} -Alkenyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl-, C_{2-4} -Carboxyalkyl-, C_{2-4} -Sulfoalkyl- oder Arylgruppe ist,

R^7 und R^8 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C_{1-4} -Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten oder zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden,

R^9 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Arylgruppe,

X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, die Gruppe $>\text{N-R}^{12}$, oder $-\text{CH}=\text{CH}-$, in denen R^{12} für eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Carboxalkyl-, C_{2-4} -Sulfoalkyl-, C_{2-4} -Sulfoxyalkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl- oder Aralkylgruppe, steht, ist und

Y^- für ein Anion steht, das ausgewählt ist aus Halogenid, C_{1-4} -Alkylsulfat, C_{1-4} -Alkylsulfonat, Arensulfonat, C_{1-4} -Perfluoralkylsulfat, Tetrafluorborat, Perhalogenat, Sulfat, Hydrogensulfat oder Carboxylat,



(III)

in der R^{10} für eine C_{1-4} -Acylgruppe, Aroyl-, C_{1-4} -Alkylsulfonyl-, C_{1-4} -Alkylsulfinyl-, C_{1-4} -Alkylamino-, Di- C_{1-4} -Alkylamino-, Vinylcarbonyl-, Methinimino-, Nitril-, Ester- oder Carbonsäureamidgruppe, die ggf. durch C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl oder Arylgruppen substituiert sein kann, steht und

R^{11} für eine C_{1-4} -Acyl-, C_{1-4} -Alkoxy-, C_{1-4} -Alkylamino-, C_{1-4} -Acylamino- oder Di- C_{1-4} -alkylaminogruppe steht,

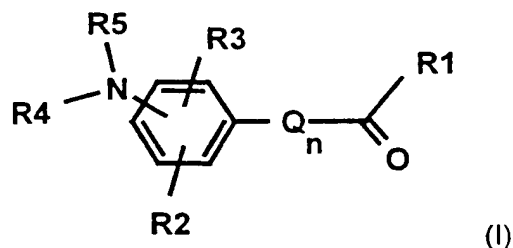
wobei die Reste R^{10} und R^{11} gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heterocyclus aus der Reihe der 1,3-Thiazolidin-2,5-dione, 1,3-Thiazolidin-2-thion-5-one, Perhydropyrimidin-2,4,6-trione, Perhydropyrimidin-2-thion-4,6-dione, Cyclopentan-1,3-dione, Cyclohexan-1,3-dione, Indoline, Indan-1,3-dione, Indan-1-one, 2-Pyrazolin-5-one, 1,2-Dihydro-6-hydroxy-2-hydroxypyridine oder deren Enolester bilden können,

und Z für Sauerstoff, Schwefel oder die Dicyanmethylen-Gruppe steht.

und/oder von Reaktionsprodukten aus diesen Verbindungen

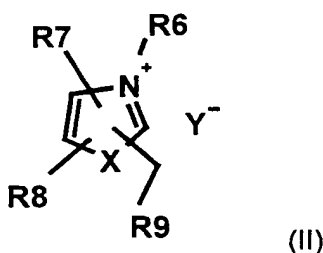
als eine färbende Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,



in der R^1 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Arylgruppe ist,
 R^2 , R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C_{1-4} -Alkoxy-, Nitrogruppe oder zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bedeuten,
 R^4 und R^5 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl-, C_{1-4} -Alkenyl- oder Arylgruppe bedeuten oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen fünf bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring bilden, oder einer von ihnen mit einem der Reste R^2 oder R^3 einen gesättigten oder ungesättigten 5-, 6- oder 7-Ring bildet,
 Q eine direkte Bindung oder eine Vinyl- oder eine Vinylidengruppe, die zusammen mit einem der beiden Reste R^4 oder R^5 einen Indolring oder bei Ausbildung einer exocyclischen Doppelbindung einen Indolinring bilden kann, und
 n 1 oder 2 ist,

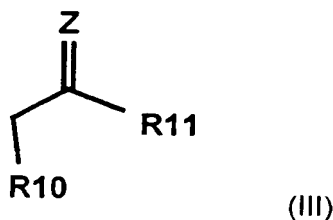
und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III



in der R^6 eine C_{1-10} -Alkyl-, C_{2-10} -Alkenyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl-, C_{2-4} -Carboxyalkyl-, C_{2-4} -Sulfoalkyl- oder Aralkylgruppe ist,
 R^7 und R^8 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C_{1-4} -Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten oder zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden,
 R^9 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Arylgruppe,

X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, die Gruppe $>N-R^{12}$, oder $-CH=CH-$, in denen R^{12} für eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Carboxalkyl-, C_{2-4} -Sulfoalkyl-, C_{2-4} -Sulfoxyalkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl- oder Aralkylgruppe, steht, ist und

Y für ein Anion steht, das ausgewählt ist aus Halogenid, C_{1-4} -Alkylsulfat, C_{1-4} -Alkansulfonat, Arensulfonat, C_{1-4} -Perfluoralkansulfat, Tetrafluorborat, Perhalogenat, Sulfat, Hydrogensulfat oder Carboxylat,



in der R^{10} für eine C_{1-4} -Acylgruppe, Aroyl-, C_{1-4} -Alkylsulfonyl-, C_{1-4} -Alkylsulfinyl-, C_{1-4} -Alkylamino-, Di- C_{1-4} -Alkylamino-, Vinylcarbonyl-, Methinimino-, Nitril-, Ester- oder Carbonsäureamidgruppe, die ggf. durch C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl oder Arylgruppen substituiert sein kann, steht und

R^{11} für eine C_{1-4} -Acyl-, C_{1-4} -Alkoxy-, C_{1-4} -Alkylamino-, C_{1-4} -Acylamino- oder Di- C_{1-4} -alkylaminogruppe steht,

wobei die Reste R^{10} und R^{11} gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heterocyclus aus der Reihe der 1,3-Thiazolidin-2,5-dione, 1,3-Thiazolidin-2-thion-5-one, Perhydropyrimidin-2,4,6-trione, Perhydropyrimidin-2-thion-4,6-dione, Cyclopentan-1,3-dione, Cyclohexan-1,3-dione, Indoline, Indan-1,3-dione, Indan-1-one, 2-Pyrazolin-5-one, 1,2-Dihydro-6-hydroxy-2-hydroxypyridine oder deren Enolester bilden können,

und Z für Sauerstoff, Schwefel oder Dicyanmethylen-Gruppe steht.

und/oder von Reaktionsprodukte aus diesen Verbindungen sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

Die aromatischen Aldehyde bzw. Ketone der Formel I und die CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es unerheblich ist, welche der beiden Komponenten zuerst aufgetragen wird. Die fakultativ enthaltenen Ammonium- oder

Metallsalze können dabei der ersten oder der zweiten Komponente zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der ersten und der zweiten Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung ist möglich.

Die aromatischen Aldehyde beziehungsweise Ketone der Formel I und die CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III können entweder getrennt oder zusammen gelagert werden, entweder in einer flüssigen bis pastösen Zubereitung (wässrig oder wasserfrei) oder als trockenes Pulver. Bei der getrennten Lagerung werden die Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Bei der trockenen Lagerung wird vor der Anwendung üblicherweise eine definierte Menge warmen (30 bis 80°C) Wassers hinzugefügt und eine homogene Mischung hergestellt.

Beispiele

Herstellung einer Färbelösung

Es wurde je eine Aufschlämmung von 5 mmol eines aromatischen Aldehyds oder Ketons mit der Formel I, 5 mmol einer CH-aktiven Verbindung mit der Formel II bzw. III in 25 ml Wasser bei 60°C hergestellt. Die Aufschlämmungen wurden nach Abkühlen auf 30°C miteinander vermischt, mit 5 mmol Natriumacetat, ggf. 5 mMol Piperidin und einem Tropfen einer 20-%igen Fettalkylethersulfat-Lösung versetzt und mit verdünnter NaOH oder Salzsäure der pH-Wert entsprechend eingestellt.

Wenn Reaktionsprodukte aus den Verbindungen der Formel I und Verbindungen der Formeln II bzw. III eingesetzt wurden, wurden 5 mMol dieses Reaktionsproduktes in 50 ml Wasser aufgeschlämmt oder gelöst.

In diese Färbemischung wurde bei 30°C 30 Minuten lang eine Strähne zu 90% ergrauten, nicht vorbehandelten Menschenhaares eingebracht. Die Strähne wurde dann 30 Sek. mit lauwarmem Wasser gespült, mit warmer Luft getrocknet und anschließend ausgekämmt.

Die jeweiligen Farbnuancen und Farbtiefen sind in den nachfolgenden Tabellen wiedergegeben.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

-	:	keine oder eine sehr blasse Ausfärbung
(+)	:	schwache Intensität
+	:	mittlere Intensität
+(+)	:	mittlere bis starke Intensität
++	:	starke Intensität
++(+)	:	starke bis sehr starke Intensität
+++	:	sehr starke Intensität

Tabelle 1

aromatischer Aldehyd bzw. Keton	Verbindung mit der Formel II oder III	Farb- verstärker	pH	Farbe	Intensität
4-Dimethyl- aminobenz- aldehyd	1-Ethyl-2-methyl- chinolinium-iodid	Piperidin	9,0	violettrot	++(+)
4-Dimethyl- aminobenz- aldehyd	1,4-Dimethyl- chinolinium- methansulfonat	Piperidin	9,0	rotviolett	+(+)
4-Dimethyl- aminobenz- aldehyd	3-Ethyl-2- methylbenzothia- zolium-p- toluolsulfonat	Piperidin	7,60	leuchtend rosarot	+++
4-Dimethylamino- benzaldehyd	Rhodanin	Piperidin	7,60	leuchtend orange	++(+)
4-Dimethyl- aminobenz- aldehyd	Oxindol	Piperidin	9,00	goldgelb	++(+)
4-Dimethyl- amino- benzaldehyd	1,3-Diethyl- thiobarbitur-saeure	--	9,00	orange	++
4-Dimethy- lamino- benzaldehyd	1-Ethyl-2- methylnaphtho[1,2- d]-thiazolium-p- toluolsulfonat	--	6,00	karminrot	++(+)

Fortsetzung Tabelle I:

aromatischer Aldehyd bzw. Keton	Verbindung mit der Formel II oder III	Farb- verstärker	pH	Farbe	Intensität
4-Dimethylamino- 1-naphthaldehyd	1-Ethyl-2- methylnaphtho[1,2- d]-thiazolium-p- toluolsulfonat	--	6,00	dunkel- violett	++(+)
4-Dimethylamino- 1-naphthaldehyd	3-Ethyl-2- methylbenzothia- zolium-p- toluolsulfonat	Piperidin	7,73	rotviolett	++(+)
4-Dimethylamino- 1-naphthaldehyd	1-Ethyl-2-methyl- chinolinium-iodid	Piperidin	9,00	violett- braun	+(+)
4-Dimethyl- aminozimtaldehyd	1-Ethyl-2-methyl- chinolinium-iodid	Piperidin	9,00	dunkel- orange- braun	++(+)
4-Dimethyl- aminozimtaldehyd	3-Ethyl-2- methylbenzothia- zolium-p- toluolsulfonat	Piperidin	7,33	braun	++
4-Dimethyl- aminozimtaldehyd	Rhodanin	--	6,00	rotorange	++
4-Dimethyl- aminozimtaldehyd	Rhodaninessigsäur e	--	6,00	orangerot	++(+)
4-Dimethyl- aminozimtaldehyd	1,3-Diethyl- thiobarbitursaeure	--	9,00	braun- violett	++
4-Dimethyl- aminozimtaldehyd	1,4-Dimethyl- chinolinium- methansulfonat	Piperidin	9,00	dunkel- gelbbraun	++

Fortsetzung Tabelle I:

aromatischer Aldehyd bzw. Keton	Verbindung mit der Formel II oder III	Farb- verstärker	pH	Farbe	Intensität
1,3,3-Trimethyl-2- formyl-methyl- indolin (Tribasenaldehyd)	1,4- Dimethylchinolinium- methansulfonat	Piperidin	9,00	graugrün	+
Tribasenaldehyd	3-Ethyl-2- methylbenzoxazolium -iodid	—	6,00	rosarot	+
Tribasenaldehyd	3-Ethyl-2- methylbenzoxazolium -iodid	Piperidin	9,00	dunkel- rosarot	++(+)
Tribasenaldehyd	3-Ethyl-2- methylbenzothia- zonium-p- toluolsulfonat	Piperidin	8,50	rosarot (pink)	++
Tribasenaldehyd	1-Ethyl-2-methylnaph- tho[1,2-d]-thiazolium- p-toluolsulfonat	--	7,27	violett/ orange	+
1-Methylindol-3- aldehyd	1-Ethyl-2- methylnaphtho[1,2- d]-thiazolium-p- toluolsulfonat	--	6,00	rotorange	++(+)
Indol-3-aldehyd	1-Ethyl-2-methylnaph- tho[1,2-d]-thiazolium- p-toluolsulfonat	--	6,00	gelborange	+
Indol-3-aldehyd	3-Ethyl-2- methylbenzothia- zolium-iodid	--	6,00	goldgelb	+

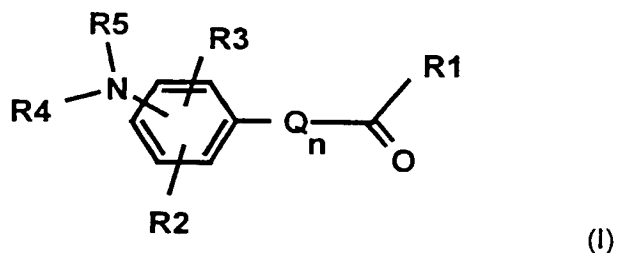
Tabelle 2

Ausfärbungen mit Reaktionsprodukten der Verbindungen mit der Formel I und II

Reaktionsprodukt	Farbe	Intensität	pH-Wert
2-(4-Dimethylaminostyryl)-1-ethylpyridiniumiodid	leuchtend orange	+++	6,00
2-(4-Dimethylaminostyryl)-1-methylchinolinium-iodid	violettrot	++(+)	6,00
4-[(1-methyl-4(1H)-pyridinyliden)-ethyliden-2,5-cyclohexadien-1-on	orangegelb	+(+)	6,00
3-(4-Dimethylaminobenzyliden)-2-indolinon	goldgelb	++	6,00
5-(4-Dimethylaminobenzyliden)-5-thioxo-2-pyrrolidinon	leuchtend orange	++	6,00
2-(4-Dimethylaminostyryl)-3-ethylbenzothiazolium-iodid	leuchtend orange	++	6,00

Patentansprüche

1. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend als färbende Komponente eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,



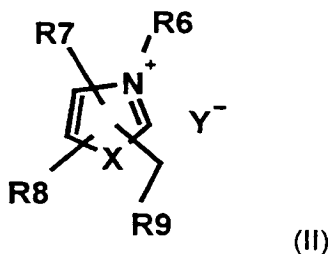
in der R¹ ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₄-Alkyl- oder eine Arylgruppe ist,

R², R³ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₄-Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C₁₋₄-Alkoxy-, Nitrogruppe oder zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bedeuten,

R⁴ und R⁵ ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₄-Alkyl-, C₂₋₄-Hydroxyalkyl-, C₁₋₄-Alkenyl- oder Arylgruppe bedeuten oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen fünf bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring bilden, oder einer von ihnen mit einem der Reste R² oder R³ einen gesättigten oder ungesättigten 5-, 6- oder 7-Ring bildet,

Q eine direkte Bindung oder eine Vinylen- oder eine Vinylidengruppe, die zusammen mit einem der beiden Reste R⁴ oder R⁵ einen Indolring oder bei Ausbildung einer exocyclischen Doppelbindung einen Indolinring bilden kann, und n 1 oder 2 ist,

und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III,



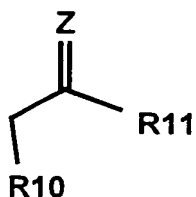
in der R^6 eine C_{1-10} -Alkyl-, C_{2-10} -Alkenyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl-, C_{2-4} -Carboxyalkyl-, C_{2-4} -Sulfoalkyl- oder Aralkylgruppe ist,

R^7 und R^8 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C_{1-4} -Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten oder zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden,

R^9 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Arylgruppe,

X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, die Gruppe $>N-R^{12}$, oder $-CH=CH-$, in denen R^{12} für eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Carboxalkyl-, C_{2-4} -Sulfoalkyl-, C_{2-4} -Sulfoxyalkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl- oder Aralkylgruppe, steht, ist und

Y für ein Anion steht, das ausgewählt ist aus Halogenid, C_{1-4} -Alkylsulfat, C_{1-4} -Alkansulfonat, Arensulfonat, C_{1-4} -Perfluoralkansulfat, Tetrafluorborat, Perhalogenat, Sulfat, Hydrogensulfat oder Carboxylat,



(III)

in der R^{10} für eine C_{1-4} -Acylgruppe, Aroyl-, C_{1-4} -Alkylsulfonyl-, C_{1-4} -Alkylsulfinyl-, C_{1-4} -Alkylamino-, Di- C_{1-4} -Alkylamino-, Vinylcarbonyl-, Methinimino-, Nitril-, Ester- oder Carbonsäureamidgruppe, die ggf. durch C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl oder Arylgruppen substituiert sein kann, steht und

R^{11} für eine C_{1-4} -Acyl-, C_{1-4} -Alkoxy-, C_{1-4} -Alkylamino-, C_{1-4} -Acylamino- oder Di- C_{1-4} -alkylaminogruppe steht,

wobei die Reste R^{10} und R^{11} gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heterocyclus aus der Reihe der 1,3-Thiazolidin-2,5-dione, 1,3-Thiazolidin-2-thion-5-one, Perhydropyrimidin-2,4,6-trione, Perhydropyrimidin-2-thion-4,6-dione, Cyclopentan-1,3-dione, Cyclohexan-1,3-dione, Indole, Indan-1,3-dione, Indan-1-one, 2-Pyrazolin-5-one, 1,2-Dihydro-6-hydroxy-2-hydroxypyridine oder deren Enolester bilden können,

und Z für Sauerstoff, Schwefel oder Dicyanmethylen-Gruppe steht.

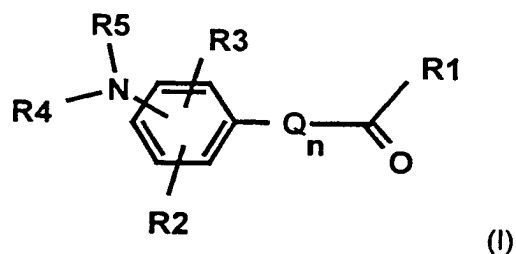
und/oder Reaktionsprodukte aus diesen Verbindungen.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Verbindungen mit der Formel I 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Diethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 4-Pyrrolidinobenzaldehyd, 4-Morpholinobenzaldehyd, 4-Piperidinobenzaldehyd, 4-Dimethylaminoacetophenon, 4-Dimethylaminonaphthaldehyd, 4-Dimethylaminobenzylidenacetone, 4-Dimethylaminozimtaldehyd, 2-Dimethylaminobenzaldehyd, 2-Chlor-4-dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methylbenzaldehyd, trans-4-Diethylamino-zimtaldehyd, 4-(Dibutylamino)benzaldehyd, 4-Diphenylamino-benzaldehyd, 2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-carboxaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methoxybenzaldehyd, 2,3,6,7-Tetrahydro-8-hydroxy-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-carboxaldehyd, 4-(1-Imidazolyl)-benzaldehyd, 2-Morpholinobenzaldehyd, Indol-3-carboxaldehyd, 1-Methylindol-3-carboxaldehyd, N-Ethylcarbazol-3-aldehyd, 2-Formylmethylen-1,3,3-trimethylindolin (Fischers Aldehyd oder Tribasen Aldehyd) sowie deren beliebigen Gemische eingesetzt werden.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Verbindungen mit der Formel II 1,4-Dimethylchinolinium-, 1,2-Dimethylchinolinium-, 1,4-Dimethylpyridinium-, 1,2-Dimethylpyridinium-, 2-Methyl-1-ethylchinolinium-, 2,3-Dimethylisochinolinium-, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-, 2,3-Dimethylbenzothiazolium-, 2,3-Dimethyl-6-nitrobenzothiazolium-, 3-Benzyl-2-benzothiazolium-, 2-Methyl-3-propylbenzothiazolium-, 2,4-Dimethyl-3-ethylthiazolium-, 3-(2-Carboxyethyl)-2,5-dimethylbenzothiazolium-, 1,2,3-Trimethylbenzimidazolium-, 5,6-Dichlor-1,3-diethyl-2-methylbenzimidazolium-, 3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium-, 3-Ethyl-2-methylnaphtho[1,2-d]thiazolium-, 5-Chlor-3-ethyl-2-methylbenzothiazolium-, 3-Ethyl-2-methylbenzoxazolium-Salze, die z. B. als Chloride, Bromide, Iodide, Methansulfonate, Benzolsulfonate, p-Toluolsulfonate, Trifluormethansulfonate, Methylsulfate, Tetrafluorborate vorliegen können, sowie 2-Methyl-3-(3-sulfopropyl)-benzothiazolium-hydroxid, inneres Salz, 5-Methoxy-2-methyl-3-(3-sulfopropyl)-benzothiazolium-hydroxid, inneres Salz und beliebige Gemische der voranstehenden eingesetzt werden.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** als CH-aktiven Verbindungen mit der Formel III Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethyl-, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, Oxindol, 3-

Indoxylacetat, Cumaranon, 1-Methyl-3-phenylpyrazolinon, Indan-1,3-dion, Cyclopentan-1,3-dion, 1,2-Dihydro-1-ethyl-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-3-pyridincarbonitril und beliebige Gemische der voranstehenden eingesetzt werden.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Reaktionsprodukte aus den Verbindungen mit den Formeln I und II und/oder III ausgewählt sind aus Quinaldine red (2-[4-(Dimethylamino)-styryl]-1-ethylchinolinium-iodid), 2-[4-(Dimethylamino)-styryl]-1-methylchinolinium-iodid, 2-[4-(Dimethylamino)-styryl]-1-ethylpyridinium-iodid, 2-[4-(Dimethylamino)-styryl]-1-methylpyridinium-iodid, 4-[4-Dimethylaminostyryl]-1-methylpyridinium-tosylat, 4-[2-(2,3,6,7-Tetra-o-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-yl)-ethenyl]-1-methylpyridinium-iodid, trans-4-[4-(Dimethylamino)-styryl]-1-methylpyridinium-iodid und 2,6-Bis-[4-(dimethylamino)-styryl]-1-methylpyridinium-iodid, 2-[4-(Dimethylamino)-styryl]-3-methylbenzoxazolium-perchlorat, 2-[4-(Dimethylamino)-styryl]-3-methylbenzoxazolium-iodid, 2-[4-(Dimethylamino)-styryl]-1-ethylnaphtho[1,2-d]thiazolium-iodid und beliebigen Gemischen der voranstehenden.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die aromatischen Aldehyde bzw. Ketone mit der Formel I und die quaternären heterocyclischen Verbindungen mit der Formel II und die CH-aktiven Verbindungen mit der Formel III jeweils in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Farbverstärker ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Piperidin, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure, Pyridin, 2-Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin, 4-Hydroxypyridin, Imidazol, 1-Methylimidazol, Histidin, Pyrrolidin, Prolin, Pyrrolidon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazidin oder deren beliebigen Gemischen enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es direkt ziehende Farbstoffe aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel, enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** Ammonium- oder Metallsalze ausgewählt aus der Gruppe der Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valerate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, zuzugeben werden.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Oxidationsmittel, insbesondere H_2O_2 , in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** es anionische, zwitterionische oder nichtionische Tenside enthält.
12. Verwendung von einer Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,

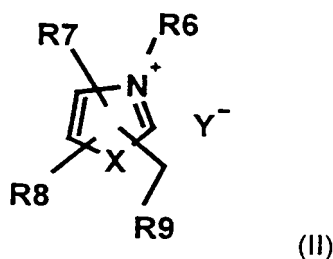


in der R^1 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Arylgruppe ist,
 R^2 , R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C_{1-4} -Alkoxy-, Nitrogruppe oder zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bedeuten,
 R^4 und R^5 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl-, C_{1-4} -Alkenyl- oder Arylgruppe bedeuten oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen fünf bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring bilden, oder einer von

ihnen mit einem der Reste R^2 oder R^3 einen gesättigten oder ungesättigten 5-, 6- oder 7-Ring bildet,

Q eine direkte Bindung oder eine Vinylen- oder eine Vinylidengruppe, die zusammen mit einem der beiden Reste R^4 oder R^5 einen Indolring oder bei Ausbildung einer exocyclischen Doppelbindung einen Indolinring bilden kann, und n 1 oder 2 ist,

und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III,



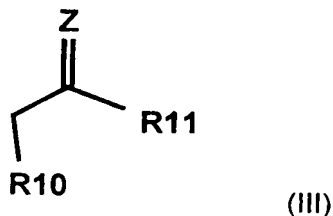
in der R^6 eine C_{1-10} -Alkyl-, C_{2-10} -Alkenyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl-, C_{2-4} -Carboxyalkyl-, C_{2-4} -Sulfoalkyl- oder Aralkylgruppe ist,

R^7 und R^8 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C_{1-4} -Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten oder zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden,

R^9 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Arylgruppe,

X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, die Gruppe $>N-R^{12}$, oder $-CH=CH-$, in denen R^{12} für eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Carboxalkyl-, C_{2-4} -Sulfoalkyl-, C_{2-4} -Sulfoxyalkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl- oder Aralkylgruppe, steht, ist und

Y^- für ein Anion steht, das ausgewählt ist aus Halogenid, C_{1-4} -Alkylsulfat, C_{1-4} -Alkansulfonat, Arensulfonat, C_{1-4} -Perfluoralkansulfat, Tetrafluorborat, Perhalogenat, Sulfat, Hydrogensulfat oder Carboxylat,



in der R^{10} für eine C_{1-4} -Acylgruppe, Aroyl-, C_{1-4} -Alkylsulfonyl-, C_{1-4} -Alkylsulfinyl-, C_{1-4} -Alkylamino-, Di- C_{1-4} -Alkylamino-, Vinylcarbonyl-, Methinimino-, Nitril-, Ester- oder Carbonsäureamidgruppe, die ggf. durch C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl oder Arylgruppen substituiert sein kann, steht und

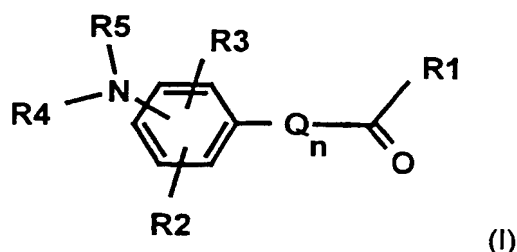
R^{11} für eine C_{1-4} -Acyl-, C_{1-4} -Alkoxy-, C_{1-4} -Alkylamino-, C_{1-4} -Acylamino- oder Di- C_{1-4} -alkylaminogruppe steht,

wobei die Reste R^{10} und R^{11} gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heterocyclus aus der Reihe der 1,3-Thiazolidin-2,5-dione, 1,3-Thiazolidin-2-thion-5-one, Perhydropyrimidin-2,4,6-trione, Perhydropyrimidin-2-thion-4,6-dione, Cyclopentan-1,3-dione, Cyclohexan-1,3-dione, Indoline, Indan-1,3-dione, Indan-1-one, 2-Pyrazolin-5-one, 1,2-Dihydro-6-hydroxy-2-hydroxypyridine oder deren Enolester bilden können,

und Z für Sauerstoff, Schwefel oder Dicyanmethylengruppe steht.

und/oder von Reaktionsprodukten aus diesen Verbindungen als eine färbende Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

13. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend mindestens eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,



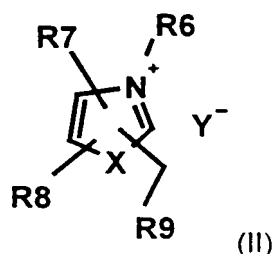
in der R^1 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Arylgruppe ist,

R^2 , R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C_{1-4} -Alkoxy-, Nitrogruppe, zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bedeuten,

R^4 und R^5 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl-, C_{1-4} -Alkenyl- oder Arylgruppe bedeuten oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen fünf bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring bilden, oder einer von ihnen mit einem der Reste R^2 oder R^3 einen gesättigten oder ungesättigten 5-, 6- oder 7-Ring bilden,

Q eine direkte Bindung, oder eine Vinylen- bzw. eine Vinylidengruppe, die zusammen mit einem der beiden Reste R^4 oder R^5 einen Indolring oder bei Ausbildung einer exocyclischen Doppelbindung einen Indolinring bilden kann, und n 1 oder 2 ist,

und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III,



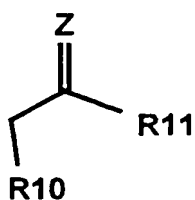
in der R^6 eine C_{1-10} -Alkyl-, C_{2-10} -Alkenyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl-, C_{2-4} -Carboxyalkyl-, C_{2-4} -Sulfoalkyl- oder Aralkylgruppe ist,

R^7 und R^8 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C_{1-4} -Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten oder zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden,

R^9 ein Wasserstoffatom, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Arylgruppe,

X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, die Gruppe $>N-R^{12}$, oder $-CH=CH-$, in denen R^{12} für eine C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Carboxalkyl-, C_{2-4} -Sulfoalkyl-, C_{2-4} -Sulfoxyalkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl- oder Aralkylgruppe, stehen, ist und

Y^- für ein Anion steht, das ausgewählt ist aus Halogenid, C_{1-4} -Alkylsulfat, C_{1-4} -Alkansulfonat, Arensulfonat, C_{1-4} -Perfluoralkansulfat, Tetrafluorborat, Perhalogenat, Sulfat, Hydrosulfat oder Carboxylat,



in der R^{10} für eine C_{1-4} -Acylgruppe, Aroyl-, C_{1-4} -Alkylsulfonyl-, C_{1-4} -Alkylsulfinyl-, C_{1-4} -Alkylamino-, Di- C_{1-4} -Alkylamino-, Vinylcarbonyl-, Methinimino-, Nitril, Ester- oder Carbonsäureamidgruppe, die ggf. durch C_{1-4} -Alkyl-, C_{2-4} -Hydroxyalkyl oder Arylgruppen substituiert sein kann, steht und

R^{11} für eine C_{1-4} -Acyl-, C_{1-4} -Alkoxy-, C_{1-4} -Alkylamino-, C_{1-4} -Acylamino- oder Di- C_{1-4} -alkylaminogruppe steht,

wobei die Reste R^{10} und R^{11} gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heterocyclus aus der Reihe der 1,3-Thiazolidin-2,5-dione, 1,3-Thiazolidin-2-thion-5-one, Perhydropyrimidin-2,4,6-trione, Perhydropyrimidin-2-thion-4,6-dione, Cyclopentan-1,3-dione, Cyclohexan-1,3-dione, Indole, Indan-1,3-dione, Indan-1-one, 2-Pyrazolin-5-one, 1,2-Dihydro-6-hydroxy-2-hydroxypyridine oder deren Enolester bilden können,

und Z für Sauerstoff, Schwefel oder Dicyanmethylen-Gruppe steht.

und/oder Reaktionsprodukte aus diesen Verbindungen sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

